

# ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ И ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ НАГРЕВЕ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ TiNiCu

*Сидоров Д.И.*

*Руководитель – проф., д.ф.-м.н. Спивак Л.В.*

Пермский государственный университет, г.Пермь

sidorovdi@gmail.com

Быстрозакаленные сплавы  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  (далее TiNiCu) и  $Ti_{40}Ni_{25.5}Cu_{25}Hf_{9.5}$  (далее TiNiHfCu) получены в виде ленты толщиной 40...60 мкм методами спиннингования расплава и планарного литья. После охлаждения со скоростью  $10^6$  K/c сплавы находятся в рентгено-аморфном состоянии.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) осуществлена на высокочувствительном калориметре STA 449 C «Jupiter» фирмы Netzsch. Атмосфера печи – высокочистый аргон. Обработка экспериментальных данных по DSC реализована с использованием программного обеспечения «Netzsch Proteus Analyses», «Fityk», а так же реализованных вейвлет-преобразования и оригинального алгоритма сглаживания данных на основе алгоритма Левенберга-Марквардта.

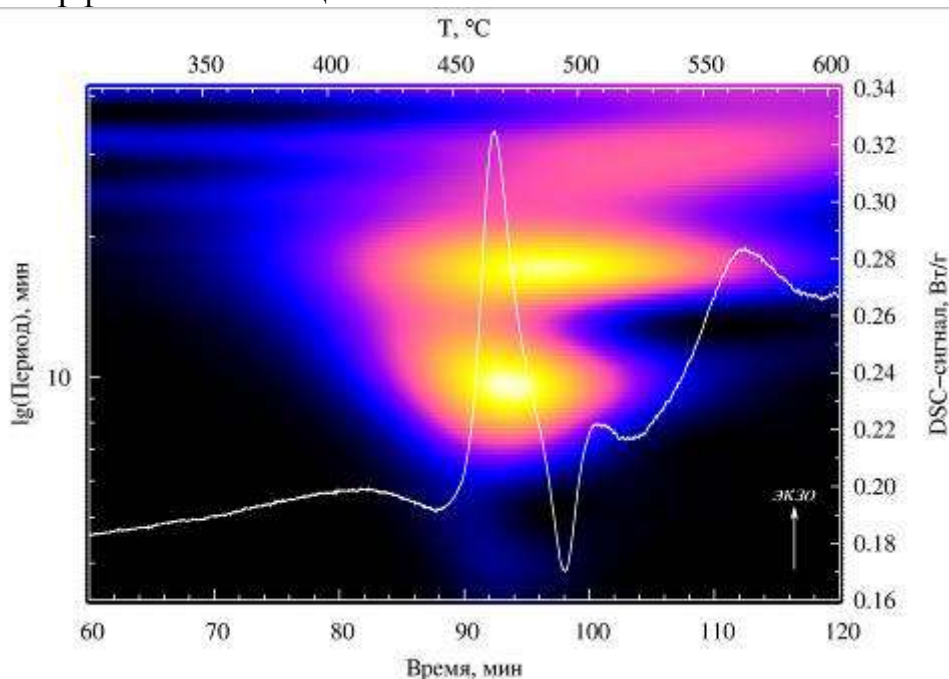
Принцип работы калориметра STA 449 C состоит в измерении (при нагреве с постоянной скоростью) через фиксированные промежутки времени (температуры) теплового потока между исследуемым образцом и эталоном. В результате мы имеем последовательность сигнал DSC (тепловой поток, нормированный на единицу веса образца) – временной ряд.

На рис. 1 сплошной кривой показана DSC кривая нагрева аморфного сплава TiNiHfCu. В отличие от DSC кривых для сплава TiNiCu, введение в композицию гафния приводит к усложнению экзотермического спектра в районе температур перехода из аморфного состояния в кристаллическое: вместо одного экзотермического пика, на DSC кривой наблюдается несколько пиков. Анализ структуры экзотермического пика на DSC кривой нагрева сплава TiNiCu показывает, что его не удастся представить как суперпозицию нескольких подпиков, тогда как первый пик для легированного гафнием сплава TiNiHfCu достаточно корректно можно аппроксимировать наложением друг на друга двух подпиков (см. рис. 2).

Анализ тонкой структуры первой и второй производных сигнала DSC по времени показывает, что их структура имеет стохастический характер («шум»). В области наблюдения на DSC кривых экзотермических процессов, связанных с переходом аморфного состояния в

кристаллическое, изменяется характер «шума» производных сигнала DSC в этом температурно-временном интервале.

Процедура сглаживания не всегда оказывается в этом случае эффективной, поскольку при большой степени сглаживания вся DSC кривая вырождается в линейный тренд. Естественно, в этом случае теряются важные элементы, характеризующие зависимость калориметрических процессов от продолжительности (температуры) нагрева аморфных композиций.



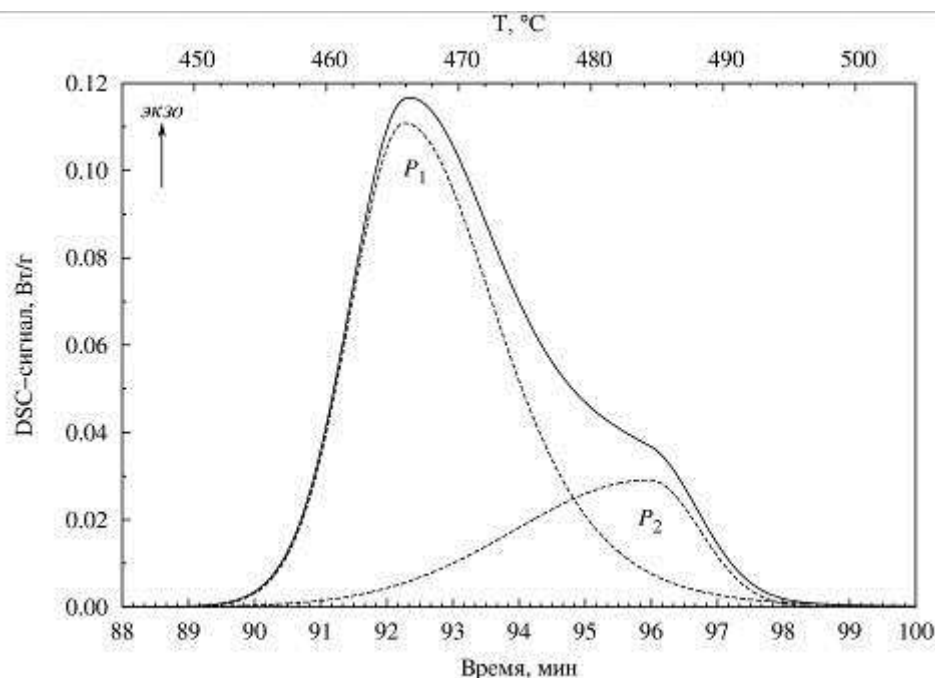
**Рисунок 1. Вейвлет анализ DSC сигнала (сплав  $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{25.5}\text{Cu}_{25}\text{Hf}_{9.5}$ )**

DSC сигнал, будучи временным рядом, является удобным объектом для вейвлет-анализа. В данной работе в качестве анализирующего вейвлета использовался вейвлет Морле.

Как видно из представленных на рис. 1 данных вейвлет-анализа, в районе времен (температур) существования первого экзотермического пика на вейвлет-плоскости наблюдается область с выраженной интенсивностью возбуждения DSC сигнала. Установлена вполне определенная корреляция DSC сигнала и его второй производной с данными вейвлет-анализа.

Расщепление первого экзотермического пика на DSC кривой для сплава  $\text{TiNiHfCu}$  на два подпика и появление дополнительных экзотермических участков следует рассматривать как результат того, что легирование гафнием приводит при закалке расплава к расслоению полученного аморфного состояния на ряд локализованных по химическому (концентрационному) и топологическому признакам объемов, переход которых в кристаллическое состояние при нагреве сплава совершается в различных температурно-временных интервалах

(теория замороженных центров кристаллизации). Действительно, так и должно быть, поскольку возникновение зародышей кристаллизации представляет собой спонтанный процесс, в том числе и дальнейший рост такого зародыша.



**Рисунок 2. Разделение пиков (сплав  $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{25.5}\text{Cu}_{25}\text{Hf}_{9.5}$ )**

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что легирование квазибинарного быстрозакаленного сплава базового состава  $\text{TiNiCu}$  гафнием (сплав  $\text{TiNiHfCu}$ ) приводит к усложнению спектра DSC сигнала в районе температур кристаллизации аморфной композиции. Применение вейвлет-анализа к данным DSC при кристаллизации аморфных сплавов металл-металл позволяет выявить неизвестные ранее закономерности, присущие такому типу фазовой трансформации: частотно-временной спектр перехода; перекрытие этапов превращения; развитие фазовой трансформации в более широком диапазоне времен (температур), чем это фиксируется методами DSC.